

ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES
DANS LA SÉRIE DU PYRAZOL

.....

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

PAR

HUGUES DE MONTMOLLIN

CHIMISTE DIPLOMÉ



OFFICE POLYGRAPHIQUE

E. FESSELET, NEUCHÂTEL, SAINT-NICOLAS, 12

1922



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555003_0048

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de M.M. les professeurs Billeter et Berthoud, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, janvier 1922,

Le Doyen :

(Sig) A. Berthoud

Ce travail a été exécuté de mai 1919 à septembre 1921 au laboratoire d'électrochimie de l'Université de Bâle sous la direction de Monsieur le Professeur Dr.F.FICHTER. Je lui exprime ici ma grande reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués, ainsi que pour son dévouement inlassable.

Je tiens à exprimer également, à Monsieur le Professeur Dr.O.BILLETER, toute ma gratitude pour la bienveillance qu'il m'a témoignée pendant mes études.

Hugues de Montmollin.

Etudes électrochimiques
dans
la série du pyrazol.

Introduction

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de l'oxygène dégagé à l'anode sur les dérivés du pyrazol. On sait que le noyau pyrazolique est analogue au noyau phénylique non seulement par sa structure et par l'oscillation de ses doubles liaisons, mais aussi par sa résistance vis-à-vis des réactifs chimiques (1). Il existe des combinaisons, renfermant un groupe phényle et un groupe pyrazol, dans lesquelles les oxydants attaquent de préférence le groupe phényle en laissant intact le noyau pyrazolique. Le meilleur exemple de ce genre est l'oxydation du 1 phényle-3-méthyle-pyrazol avec élimination complète du phényle (2).

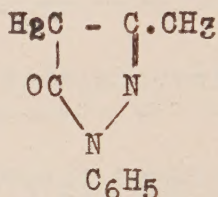
D'autre part, on sait par une série de travaux exécutés ces dernières années que l'oxygène anodique est un des oxydants les plus puissants que nous connaissions.

Les corps organiques les plus stables lui résistent cependant en partie; il y a, à côté d'une attaque spécifique, presque toujours et inévitablement destruction complète de la molécule jusqu'à la formation de dioxyde de carbone et d'eau.

(1) Knorr A 238 138 (1885); A 279 188 (1894); B 28 715 (1895) Knorr et Laubmann. B 22 173 (1889); Bamberger B 24 (1763) (1891); Buchner A 273 219 (1893).

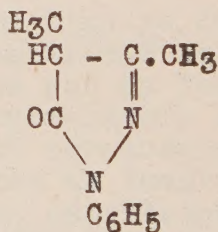
(2) Knorr & Macdonald A 279 220 (1894).

Comme premier représentant des dérivés pyrazoliques nous avons choisi à cause de sa préparation simple la 1 phényle-3-méthyle-pyrazolone 5



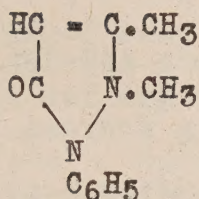
L'action de l'oxygène anodique n'avait pas encore été essayée sur ce corps et nous pensions obtenir des résultats analogues à ceux d'une oxydation par des agents purement chimiques, c'est-à-dire la bis-phényle-méthyle-pyrazolone et le bleu de pyrazol.

Cette attente ayant été déçue nous avons pensé que le groupe CH_2 dont les atomes d'hydrogène sont très mobiles, était cause de la destruction trop rapide et nous avons soumis à l'oxydation électrochimique la 1 phényle-3,4 diméthyle-pyrazolone 5



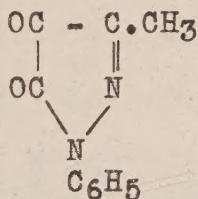
où un des deux atomes d'hydrogène est remplacé par un groupe méthyle.

Notre idée que le groupe CH_2 en-4-est bien le lieu de moindre résistance a été corroborée par des recherches sur l'oxydation de la phényle 2,3 diméthyle-pyrazolone 5 (anti-pyrine)



dans laquelle le groupe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ est transformé en $-\text{CH}-\text{CO}-$ par transposition d'une double liaison. Le groupe $-\text{CH}-\text{CO}-$ résiste encore moins que $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ de la 1 phényle-3 méthyle-pyrazolone 5. L'antipyrine ne donna que des produits de destruction complète.

Nous avons examiné ensuite la 1 phényle-3 méthyle 4 céto-pyrazolone 5



en supposant que l'introduction préliminaire d'un atome d'oxygène en 4 porterait l'oxydation sur le phényle. Cette supposition ne fut pas vérifiée. Il semble que le groupe CO en 5 qui provoque la mobilité des substituants en 4, facilite trop la destruction de nos corps. Nous nous sommes adressés aux simples pyrazols en étudiant l'oxydation électrochimique du 1 phényle-3 méthyle-pyrazol et du 3.5 diméthyle-pyrazol.

Ces derniers exemples nous ont fourni les réponses à la question posée en tête de notre thèse.

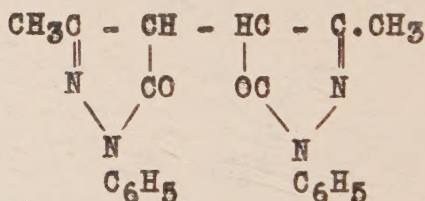
Le grand obstacle de ce travail fut le rendement très faible des électrolyses en corps intéressants augmentée encore par la difficulté de purifier les très petites quantités de substances obtenues.

Le domaine dans lequel nous nous sommes hasardés était à défricher, et notre travail ne pouvait fournir que les premières directives dans ce terrain nouveau.

1 Phényle-3-méthyle-pyrazolone-5 (1)

Oxydation chimique.

1/. La Phényle-hydrazine, quoique elle soit elle-même facile à oxyder, agit sur la phényle-méthyle-pyrazolone comme un faible oxydant (2) en donnant le 4 bis 1 phényle 3 méthyle-pyrazolone 5



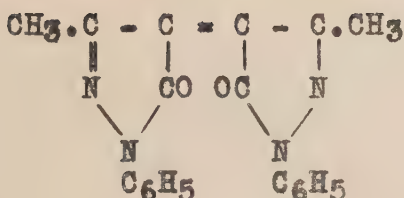
poudre blanche amorphe, insoluble dans la plupart des solvants organiques, se détruisant à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'acide sulfurique.

2/. Le chlorure ferrique en excès à chaud agit sur la phényle-méthyle-pyrazolone en donnant le bleu de pyrazol (3)

(1) Une quantité assez considérable de ce produit fut gracieusement mise à notre disposition par la "Société pour l'industrie chimique" à Bâle à laquelle nous tenons à exprimer toute notre gratitude.

(2) Buchka et Sprague B 23 851 (1890)

(3) Knorr et Duden B 25 765 (1892)



qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles violettes se détruisant entre 230 et 240° avec coloration brune. Ce colorant est analogue à l'indigo au point de vue spectroscopique; il en diffère cependant par son instabilité vis-à-vis des alcalis et par le fait qu'il n'est pas fixé à la fibre. La formation du bleu de pyrazol constitue une réaction très sensible de la phényle-méthyle-pyrazolone.

Nous nous attendions à obtenir par l'oxydation électrochimique de la phényle-méthyle-pyrazolone des corps identiques. Le résultat fut entièrement différent.

Oxydation électrochimique de la phényle-méthyle-pyrazolone.

Mesures du dioxyde de carbone dégagé.

Dans l'étude des électrolyses de substances organiques, les mesures de dégagement du dioxyde de carbone donnent de précieuses indications sur la marche de la réaction. Nous donnons ici quelques résultats de mesures effectuées avec le système suivant :

Une large éprouvette tubulée fermée par un bouchon de caoutchouc servait de vase d'électrolyse. Le bouchon était traversé: par une tige de verre portant l'anode de platine, une cathode en plomb et un petit tube en verre atteignant le fond du vase; ce dernier tube était fermé par un tuyau de caoutchouc serré par une pince à vis.

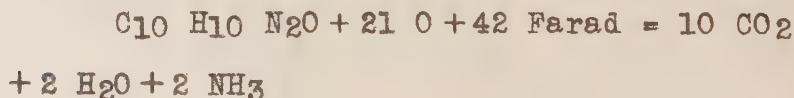
La quantité de courant employée était mesurée par un coulombmètre à cuivre.

Les gaz dégagés sortaient par la tubulure latérale de l'éprouvette, traversaient un tube à chlorure de calcium, puis un appareil d'absorption du CO_2 par une solution de potasse caustique (du modèle employé pour les analyses élémentaires), un tube en U contenant du chlorure de calcium et de petits morceaux de potasse caustique puis, en dernier lieu, un tube à chlorure de calcium pour protéger le tout contre l'humidité de l'air. L'éprouvette était refroidie extérieurement par un courant d'eau froide.

Nous faisons passer le courant électrique pendant un temps donné, puis un courant d'air privé de dioxyde de carbone était aspiré par le tube de verre plongeant dans le liquide pour entraîner les gaz non absorbés.

Ensuite, la plaque du coulombmètre, l'appareil d'absorption et le tube en U, préalablement tarés, étaient pesés et, des résultats on déduisait facilement la quantité de CO_2 dégagée au total et par ampère-minute.

Le dégagement théorique du dioxyde de carbone a été calculé en supposant la destruction complète de la phényle-méthyle-pyrazolone en dioxyde de carbone, eau et ammoniacque, d'après l'équation :



Anode Platine 4 cm²

- 7 -

Concentration	Temps en minutes	Poids du cuivre.	Ampères minutes.	Densité Amp. cm ²	CO ₂		
					Calculé	dégagé	par Amp. minute.
1/.. 2% (0,6 gr de phényle-méthyle-pyrazol. ds. 30 cm ³ SO ₄ H ₂ 2N)	60	0,492 g	24,89	0,10	0,160	0,0051	0,00020
	60	0,433 g	21,90	0,09	0,141	0,0024	0,00011
	60	0,531 g	26,86	0,11	0,172	0,0047	0,00017
	180	1,452 g	73,45	0,10	0,473	0,0033	0,00004
2/.. 2% (comme ci-dessus)	100	3,008	152,18	0,38	0,978	0,0523	0,00034
	160	4,618	233,44	0,36	1,503	0,1389	0,00059
	100	3,304	167,16	0,40	1,076	0,2078	0,00124
	160	5,014	253,62	0,39	1,631	0,3489	0,00137
	130	4,854	245,41	0,47	1,596	0,1761	0,00072
Anode peroxyde de plomb 5 cm ²							
2% (comme ci-dessus)	60	0,378	19,10	0,10	0,123	0,0481	0,0025
	60	0,334	17,43	0,09	0,110	0,0454	0,00127
	60	0,364	18,37	0,10	0,118	0,0449	0,00126
	60	0,321	16,24	0,09	0,104	0,0333	0,00121

Ces essais montrent que la destruction de la phényle-méthyle-pyrazolone est assez considérable et qu'elle croît avec la densité du courant. L'anode en PbO_2 donne des valeurs beaucoup plus constantes que l'anode en platine; nous ne l'avons cependant pas employée dans les électrolyses de quantités plus grandes de substances; elle donne des produits souillés de PbO_2 plus difficiles à purifier que ceux obtenus avec une anode en platine.

Essais préparatifs. Examen des substances formées.

4 gr. de phényle-méthyle-pyrazolone furent dissous dans 200 cm^3 d'acide sulfurique double-normal. Anode : feuille en platine rectangulaire de 30 cm^2 de surface totale recourbée en forme d'S (pour diminuer les différences de densité du courant). Cathode : serpentín en plomb servant au refroidissement par circulation d'eau. Pas de vase poreux, un essai préliminaire ayant montré que la phényle-méthyle-pyrazolone n'est pas réduite à la cathode. Densité du courant à l'anode : 0,03 ampère par cm^2 . Quantité du courant : 16 ampères-heure. Un agitateur en verre mis en mouvement par un moteur électrique maintenait le liquide en mouvement.

Pendant toute l'électrolyse, il se sépare à la surface une écume brunâtre; au bout de 16 amp. heures le chlorure ferrique ne donne plus la réaction du bleu de pyrazol. L'électrolyte est coloré en brun. Filtré les mousses brunes (env. 0,2 gr.). En neutralisant la solution avec du carbonate de sodium anhydre, il se forme des résines brunes visqueuses; en ajoutant un excès de carbonate ces masses se dissolvent. En acidifiant de nouveau, on obtient un précipité en poudre brune amorphe; filtré et séché, il atteint environ 0,7 gr.

En extrayant à l'éther la solution acide on obtient quelques gouttes brunes à odeur d'acide acétique.

Les produits de séparation directe et ceux obtenus par alcalinisation et neutralisation se sont montrés réfractaires à tous les essais de cristallisation. Très solubles dans l'alcool, ils en sont précipités par addition d'eau en une poudre amorphe extrêmement fine, infiltrable. Ils sont insolubles dans l'éther, l'acide acétique, le benzène, dans les acides minéraux; ils sont par contre solubles dans les alcalis, une addition d'acide les précipite de nouveau sous forme amorphe.

Ces deux produits se sont du reste montrés identiques dans toutes leurs propriétés et peuvent être considérés comme un seul et même corps.

On peut cependant les purifier par une distillation dans le vide effectuée de la façon suivante :

Un tube de 15 mm. de diamètre en verre fut fermé à une de ses extrémités et élargi en forme d'ampoule.

La substance à purifier (environ 0,5 g) fut placée dans une nacelle pour combustions et glissée dans l'élargissement. Le vide étant fait dans le tube au moyen d'une trompe à eau, la partie élargie fut chauffée dans une petite étuve en amiante jusque vers 250°. La substance fondue distilla; une partie se déposa à l'intérieur du tube sous forme d'aiguilles brunes, le reste se carbonisa dans la nacelle. Cette dernière, retirée du tube, les cristaux furent extraits avec de l'alcool. Ils constituent des aiguilles jaunes fondant à 175°. Par évaporation de l'alcool il se forme des efflorescences blanches fondant vers 120°.

Cette purification se fait avec un rendement extrêmement faible et nous avons dû re-

noncer à obtenir assez de substance pure pour une analyse élémentaire. Nous avons été obligés de faire cette dernière avec la substance brute lavée et séchée le mieux possible.

Nous donnons ici le résultat d'une analyse se rapprochant de la moyenne obtenue dans 5 opérations.

0,1196 gr. de substance ont donné :

0,2871 gr. de CO_2
et 0,0550 gr. H_2O

0,1414 gr. de substance ont dégagé :

18,6 cm^3 d'azote.

($t = 24^\circ$, $b = 740,3$ mm.)

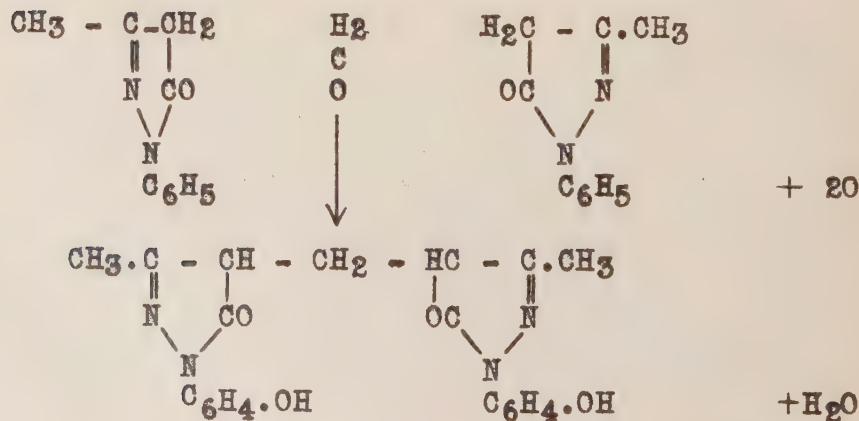
Ce qui donne en % :

65,46 % C 5,15 % H 15,98 % O 14,31 % N.

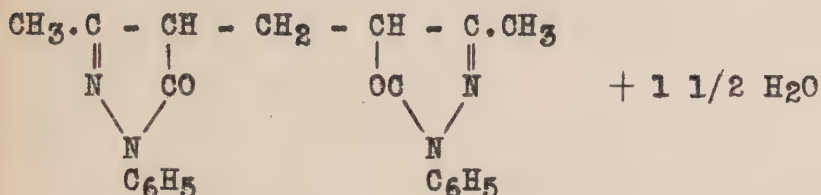
La formule brute qui se rapproche le plus de ces résultats : $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, donne les valeurs :

64,26 % C 5,14 % H 16,31 % O 14,29 % N.

En admettant la formation de formaldéhyde (nous n'avons pas réussi à l'isoler de l'électrolyte, sa condensation ultérieure s'effectuant trop facilement dans ces conditions) dans l'électrolyse, comme produit intermédiaire de la destruction totale, on pourrait supposer la formation d'un corps de la constitution suivante :



Un tel dérivé n'existe pas dans la littérature. Il existe cependant un corps :
la Méthylène-bis-phényle-méthyle-pyrazolone de Pellizari (1)



dont la formule brute correspond aussi aux chiffres trouvés.

Calculé pour $\text{C}_{21} \text{H}_{20} \text{O}_2 \text{N}_4 + 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:				
65,08 % C	5,99 % H	14,46 % O	14,47 % N	
Trouvé :				
65,46 % C	5,15 % H	15,98 % O	14,31 % N	

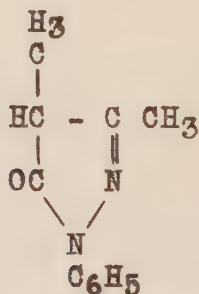
On peut obtenir ce dernier corps en chauffant de la formaldéhyde et de la phényle-méthyle-pyrazolone en présence d'acide chlorhydrique concentré; en versant ensuite le tout dans l'eau il se sépare une masse blanche amorphe; cette substance correspond en tous points à la substance amorphe obtenue par l'électrolyse, elle est aussi très soluble dans l'alcool et précipitée par l'eau de la solution alcoolique en une poudre amorphe. Elle fond: 1/. aux environs de 100° avec départ d'eau, 2/. vers 180° avec coloration jaune. Nous avons en outre fait un essai de distillation dans le vide avec le même dispositif que pour le produit d'électrolyse de la phényle-méthyle-pyrazolone. Le produit obtenu par la condensation chimique se comporte exactement de la même manière que le produit électrolytique. Les cristaux repris à l'alcool fondent à 175° et le mélange des deux corps ne produit pas d'abaissement de température. Les cristaux abandonnés à l'air atti-

(1) Pellizari A 255 249 (1889)

rent l'humidité et forment aussi des efflorescences blanches fondant vers 120°. On peut donc admettre que le produit formé est bien le méthylène-bis-phényle-méthyle-pyrazolone.

Nous ne nous attendions pas à la formation de ce corps. Il ne présentait pas d'intérêt direct pour nous, puisqu'il ne nous renseignait pas sur l'attaque du noyau pyrazolique. Il n'était que le résultat de la condensation de la phényle-méthyle-pyrazolone avec un de ses produits finaux de destruction. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers d'autres dérivés.

1 Phényle 3.4 diméthylepyrazolone 5



En nous basant sur l'hypothèse que le groupe CH₂ de la phényle-méthyle-pyrazolone est la porte d'entrée de l'oxygène anodique, nous avons fermé cette porte avec un groupe méthyle et nous avons en effet constaté que l'oxydation était moins vive.

La phényle-diméthyle-pyrazolone fut préparée d'après la méthode de Knorr (1) par condensation de l'éther-méthyle-acétyle-acétique avec une quantité correspondante de

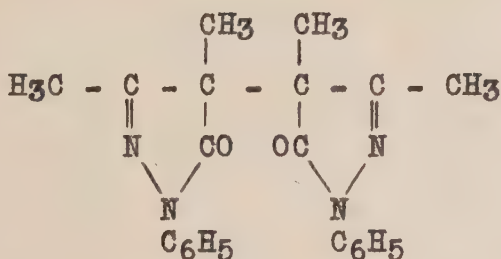
(1) Knorr B 17 2050 (1884). A 238 162 (1885)

phényle-lyoharine en chauffant au bain d'huile à 140° jusqu'à fin du dégagement d'alcool. Le produit de la réaction versé dans de l'éther ordinaire, se transforme en une poudre blanche qu'on peut recristalliser dans l'eau ou l'alcool. Il fond à 127 - 130°.

Oxydation chimique.

Traité par l'acide azoteux (1), la phényle-diméthylepyrazolone donne un précipité jaunâtre, qu'on peut recristalliser dans l'alcool ou l'acide acétique glacial. Il fond à 164°

$2 \text{ C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
C'est la bis-1 phényle-3.4 diméthyle-pyrazolone 5.



En cela, la phényle-diméthyle-pyrazolone se montre différente de la phényle-méthyle-pyrazolone qui, donne avec l'acide azoteux un dérivé isonitroso (2).

Nous avons obtenu par l'oxydation électrochimique la bis-phényle-diméthyle-pyrazolone. Nous avons en outre isolé un autre corps, produit de condensation du corps primitif et de l'acide fumarique.

(1) Knorr et Blank B 17 2050 (1884). Knorr A 238 162-165 (1885).

(2) Knorr A 238 185 (1887)

Oxydation électrochimique de la 1 phényle-3.4 diméthyle-pyrazolone 5.

Mesures du dioxyde de carbone dégagé.

Comme dans le cas du dérivé mono-méthylé nous donnons ici quelques mesures de dégagement de dioxyde de carbone effectuées dans les mêmes conditions que pour la phényle-méthyle-pyrazolone. En supposant une destruction totale d'après l'équation :

$$C_{11}H_{12}N_2O + 24 O + 48 \text{ FARAD} \rightarrow 11 CO_2 + 3 H_2O + 2 NH_3$$

nous avons calculé les quantités théoriques de dioxyde de carbone dég.

Anode platine 4 cm²

Concentration	Temps en minutes	Poids du cuivre.	Ampères minutes	Densité courant Amp. cm ²	CO ₂		
					Calculé	dégagé	somme par Amp. minute.
1/- 2% (0,5 g de phényle diméthyle pyrazolone ds. 30 cm SO ₄ H ₂ 2N)	100'	0,949 g	48,03	0,12	0,293	0,0093	- 0,00019
	100'	0,767 g	38,80	0,09	0,236	0,0094	0,0187 0,00024
	60'	0,508 g	25,69	0,10	0,156	0,0052	0,0239 0,00020
	100'	0,764 g	38,65	0,09	0,235	0,0082	0,0321 0,00021
2/- 2% (comme ci-dessus)	60'	1,040 g	52,61	0,22	0,321	0,0193	- 0,00036
	60'	1,072 g	54,23	0,25	0,330	0,0223	0,0466 0,00041
	60'	1,045 g	52,86	0,22	0,322	0,0200	0,0616 0,00038
	60'	0,985 g	49,83	0,20	0,293	0,0181	0,0797 0,00036

Comme on peut le voir en comparant avec le tableau de la phényle-méthyle-pyrazolone, les résultats sont du même ordre de grandeur et la quantité de dioxyde de carbone dégagé croît avec la densité du courant.

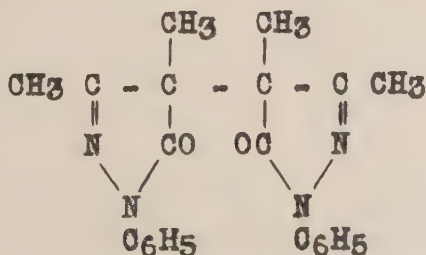
Essais préparatifs.

1/.- 4 gr. de phényle-diméthyle-pyrazolone furent dissous dans 200 cm³ d'acide sulfurique double normal. Anode : cuillère en platine de 10 cm² de surface. Cathode : serpentín en plomb servant au refroidissement. Agitateur en verre. Densité du courant : 0,4 Amp./cm². Quantité de courant : 30 Amp.heures.

Il se sépare à la surface des mousses et parfois des cristaux dans le voisinage de l'anode (on en obtient environ 0,2 gr.). Cette substance recristallisée dans l'alcool donna un point de fusion de 163°.

En secouant l'électrolyte filtré avec de l'éther en solution acide, on obtient un peu d'un corps cristallin fondant au dessus de 210°

Nous avons identifié le corps à point de fusion de 163° comme la bis-phényle-3.4-diméthyle-pyrazolone 5 de Knorr.



Nous l'avons préparé plus facilement par l'oxydation de la 1 phényle-3.4 diméthyle-pyrazolone 5 à l'aide du bichromate de potassium en solution diluée, qu'avec le nitrite de sodium.

Notre produit d'oxydation chimique fondait à 164° . Un mélange du produit à identifier avec ce dernier ne montre pas d'abaissement du point de fusion.

Un dosage d'azote d'après Dumas, dans le produit électrolytique donna les résultats suivants :

0,2307 gr. de substance ont donné 31,1 cm^3 d'azote ($t = 24^{\circ}$, $b = 743$ mm.)

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$	N = 14,98 %
Trouvé	N = 15,15 %

Recherche du produit à point de fusion

élevé.

Nous avons d'abord cherché à augmenter le rendement du corps en question.

Essai avec une anode en platine à chaud.

4 gr. de phényle-diméthyle-pyrazolone furent dissous dans 200 cm^3 d'acide sulfurique double normal et électrolysés avec une anode de platine de 10 cm^2 et une cathode en plomb. Agitateur en verre mais pas de refroidissement. La température monte à 50° par l'effet du courant.

Il se sépare des plaques brunes très souillées de sulfate de plomb. Cette substance recristallisée dans l'alcool donna un point de fusion de 164° . C'est donc de la bis-phényle-diméthyle-pyrazolone.

De l'extract à l'éther de l'électrolyte il se sépara 0,1 gr. d'une poudre blanche cristalline qui, recristallisée dans l'acide acétique glacial, donna un point de fusion de 242° .

Des essais en solution acétique ne donnèrent que des résultats négatifs.

Essai avec une anode en peroxyde de plomb.

4 gr. de phényle-diméthyle-pyrazolone furent dissous dans 150 cm^3 d'acide sulfurique double normal et électrolysés avec une anode en peroxyde de plomb (préalablement formée par électrolyse dans une solution d'acide sulfur.)

en forme de massue et servant en même temps d'agitateur. Surface: 25 cm^2 . La cathode était une simple lame de plomb entourant l'anode. Densité: $0,16 \text{ Amp./cm}^2$. Quantité de courant : 16 Amp.heures . L'électrolyte se colora en brun et une certaine quantité de Pb O₂ se rassembla au fond du vase.

La température monta à $45-50^\circ$. Une certaine quantité de mousses était en suspension dans le liquide et la cathode recouverte d'une croûte brune qui fut raclée et jointe au liquide. Le tout fut extrait à l'éther.

Nous obtînmes ainsi $0,7$ à $0,8 \text{ gr.}$ d'un produit brun clair cristallisé; se produit mis sur une assiette poreuse pour le débarrasser de l'acide acétique dont il était souillé, a un point de fusion de 237° . Recristallisé dans l'acide acétique glacial il fondit à $242-243^\circ$ point de fusion le plus élevé obtenu.

Le procédé au peroxyde de plomb tel qu'il vient d'être décrit est le meilleur pour la préparation du produit à point de fusion élevé.

Des essais furent effectués pour se rendre compte si ce produit était formé à partir de la bis-phényle-diméthyle-pyrazolone. En électrolysant ce dernier corps (préparé chimiquement par la méthode indiquée plus haut) tant en solution dans l'acide acétique qu'en suspension dans l'acide sulfurique, à chaud ou à froid, nous n'avons pu préparer le produit à point de fusion élevé. On peut en tirer la conclusion que la formation de ce corps ne passe pas par le stade intermédiaire du bis-phényle-3.4 diméthyle-pyrazolone 5; toutefois il faut admettre que la bis-phényle-diméthyle-pyrazolone fermée est très peu soluble et qu'elle pourrait se comporter différemment à l'"état naissant" pour ainsi dire qu'en suspension. - L'analyse élémentaire du produit obtenu donne les résultats suivants :

1/.- 0,1062 gr.de substance ont donné:0,2428 gr.de CO₂ et 0,0548 gr.H₂O.

2/.- 0,1260 gr.de substance ont donné:0,2893 gr.de CO₂ et 0,0640 gr.H₂O.

Azote d'après Dumas.

1/.- 0,1251 gr.de substance ont donné:10,2 cm³ d'azote (t = 20°, 2. b = 743,5 mm.)

2/.- 0,1088 gr.de substance ont donné: 9,1 cm³ d'azote (t = 22°. b = 741,5 mm.)

Trouvé %	C	H	O	N
I	62,34%	5,77%	22,52%	9,37%
II	62,66%	5,68%	22,24%	9,48%
Calculé pour :				
C ₁₅ H ₁₆ O ₄ N ₂	62,47%	5,60%	22,21%	9,72%
C ₁₅ H ₁₄ O ₄ N ₂	62,93%	4,89%	22,76%	9,79%

Ce corps, très peu soluble dans l'eau, est soluble dans les alcalis et précipité par les acides, il ne donne pas de réaction avec le chlorure fénique. Il possède encore les propriétés réductrices des pyrazolones, c.à.d. qu'il réduit une solution ammoniacale d'azotate d'argent avec formation d'un miroir.

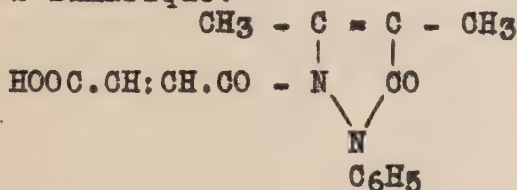
La formule brute C₁₅ H₁₆ O₄ N₂ est celle qui correspond le mieux aux résultats d'analyse. Cependant nous adopterons la formule C₁₅ H₁₄ O₄ N₂ pour les raisons suivantes :

On peut la développer en formule de constitution, si on suppose qu'il se forme par la destruction du noyau benzénique ou du noyau pyrazolique, de l'acide maléique ou fumarique (1) qui se combinent à l'état naissant avec de la phényle-diméthyle-pyrazolone non attaqué.

(1) R.Kempf. 83 329 (1891) a obtenu de l'acide maléique par destruction de la quinine avec diaphragme.- F.Askermann (thèse Bâle 1918 p.11) a obtenu de l'acide succinique par oxydation de la pyrocatéchine sans diaphragme.

en formant un produit de condensation avec départ d'une molécule d'eau.

Acide 1 phényle-3-4 diméthyle-pyrazolone 5-2 fumarique:



Nous avons essayé de saponifier ce corps par l'acide sulfurique concentré; en le chauffant avec cet acide il se dissout avec coloration brune, si on verse cette solution dans un excès d'eau on obtient un gros précipité floconneux blanc. Cristallisé dans l'alcool, ce dernier fut identifié comme un acide, ne contenant pas d'azote, se décomposant par la chaleur sans fendre au dessus de 200°, mais fondant en tube capillaire scellé vers 280°. Ces propriétés correspondent entièrement à celles de l'acide fumarique. D'autre part si on traite par le chloroforme le précipité obtenu plus haut on a en évaporant la solution de la bis-phényle-diméthyle-pyrazolone.

En traitant la phényle-diméthyle-pyrazolone par l'acide sulfurique concentré, dans les mêmes conditions que pour les essais de saponification, on obtient, après dilution dans l'eau, et extraction au chloroforme en solution neutre la bis-phényle-diméthyle-pyrazolone, l'acide sulfurique ayant agi comme faible oxydant.

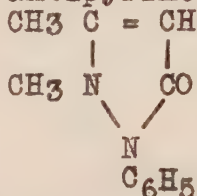
On peut donc affirmer que les deux produits de scission du corps en question sont l'acide fumarique et la phényle-diméthyle-pyrazolone transformée immédiatement en bis-phényle-diméthyle-pyrazolone par l'acide sulfurique.

La formule C₁₅ H₁₄ O₄ N₂ correspond donc bien à la réalité, son peu de concordance peut s'expliquer par le fait que nous ne pou-

vions pas garantir la pureté de la substance employée à l'analyse.

1 Phényle 2.3 diméthyle.pyrazolone 5

(antipyrine)



Nous avons entrepris l'étude de l'antipyrine pour voir si la substitution au second atome d'azote changeait les conditions de l'attaque par l'oxygène anodique. En effet nous avons constaté un changement, mais pas dans le sens désiré; il y a destruction totale sans formation d'un corps intéressant. Le groupe = CH-CO- de l'antipyrine résiste encore moins que le groupe -CH₂-CO- de la 1 phényle-3 méthyle-pyrazolone 5.

C'est pourquoi les essais n'ont pas été poussés aussi loin que dans les autres cas; la destruction paraît extrêmement rapide et nous n'avons pu isoler que des produits finaux d'oxydation.

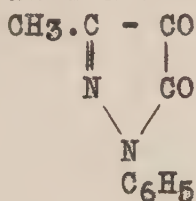
1/.- 2 gr. d'antipyrine furent dissous dans 150 cm³ d'acide sulfurique double normal. Anode en platine 30 cm². Cathode en plomb (serpentin à circulation d'eau). Densité du courant: 0,03 Amp./cm². Quantité de courant: 8 Amp.heures. Séparation très faible d'écumes brunes à la surface; filtré et extrait à l'éther, obtenu quelques gouttes brunes à odeur d'acide acétique.

2/.- Essai avec les mêmes quantités et conditions mais avec une densité de 0,07 Amp. et une quantité de courant de 10 Amp.heures.

La réaction de l'antipyrine avec le nitrite de sodium (coloration verte) a disparu. Il se sépare 0,05 gr. de mousses; en alcalinisant et en acidifiant (comme dans le cas de la phényle-méthyle-pyrazolone) on obtient encore 0,01 gr. de flocons.

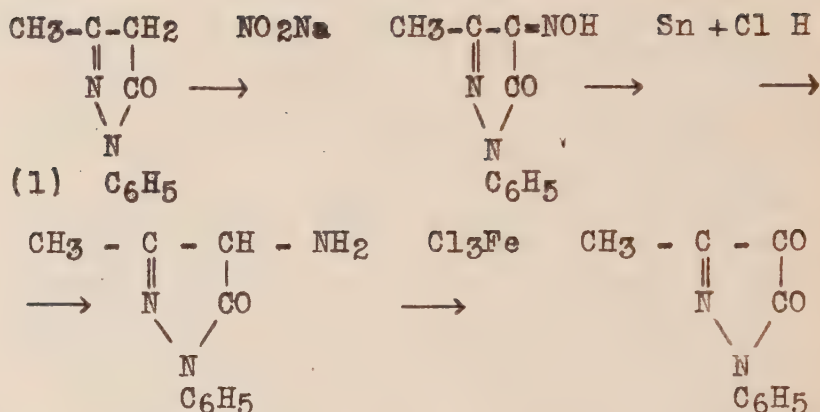
Ce produit brun a le même aspect que le produit de condensation de la formaldéhyde avec la phényle-méthyle-pyrazolone. Il ne put pas non plus être purifié par cristallisation, et la quantité obtenue était trop faible pour faire une distillation dans le vide.

1 Phényle-3 méthyle-4 céto-pyrazolone 5



Si le groupe CH_2 de la phényle-méthyle-pyrazolone est attaqué le premier on peut supposer que les atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'oxygène et qu'il y a d'abord formation d'une 4-céto-pyrazolone. Pour étudier cette possibilité nous avons pris la 1 phényle-3-méthyle 4-céto pyrazolone 5 comme point de départ pour les essais d'oxydation.

La phényle-méthyle-céto pyrazolone peut s'obtenir de la façon suivante : On commence par préparer l'isonitroso-phényle-méthyle-pyrazolone en traitant à froid une solution acide de phényle-méthyle-pyrazolone par du nitrite de sodium. On transforme ensuite ce dérivé nitroso en amino-phényle-méthyle-pyrazolone par réduction avec de l'étain granulé; ensuite en oxydant le dérivé amino avec du chlorure ferrique en excès on a la phényle-méthyle-kéto-pyrazolone.



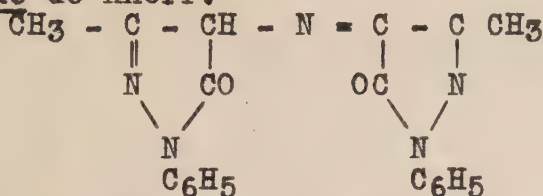
Nous avons tout d'abord essayé de préparer ce corps électrochimiquement par réduction électrolytique de la nitroso-phényle-méthyle-pyrazolone et par oxydation subséquente. Ces essais ne donnèrent pas de résultats pratiques, nous en donnons tout de même ici un aperçu; la réaction marche, mais les rendements sont nuls, le produit céto étant entièrement accaparé par de l'amino-phényle-méthyle-pyrazolone avec formation d'acide rubazonique.

5 gr. de nitroso-phényle-méthyle-pyrazolone en suspension dans 150 cm³ d'acide sulfurique double normal furent placés dans une cellule en terre poreuse. La cathode en plomb de 25 cm² de surface servait d'agitateur. Un serpentín en plomb entourant le vase poreux et servant au refroidissement constituait l'anode. L'anolyte était aussi de l'acide sulfurique double normal.

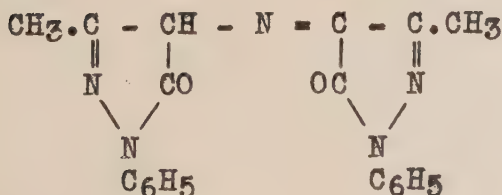
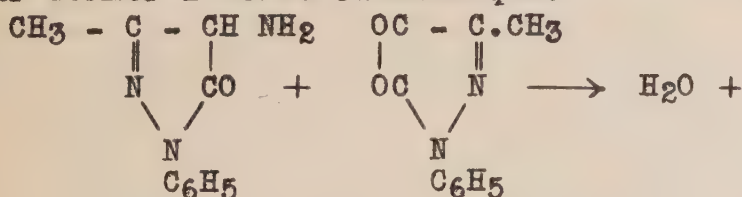
Densité du courant: 0,02 Amp./cm² à la cathode. Quantité de courant: 4 Amp. heures. - Filtré la partie non transformée (3,5 gr.) et fait passer le courant en sens inverse avec

(1) Knorr A 238 185 (1887)
Knorr et Pschorr Frdl. 3 941

une densité de 0,04 Amp. Il se forme une substance rouge qui monte à la surface, cristallise dans l'acide acétique en belles aiguilles rouges très fines fondant vers 181°. Soluble dans les alcalis avec coloration violette. C'est l'acide rubazonique de Knorr.



D'autres essais faits en solution alcoolique-sulfurique et en solution acétique donnèrent aussi l'acide rubazonique. La formation de cet acide indique bien que la réduction a eu lieu. Mais l'oxydation qui vient ensuite est trop peu rapide pour que la phényle-méthyle-céto-pyrazolone formée subsiste, elle s'unit à l'amido-phényle-méthyle-pyrazolone pour donner l'acide rubazonique.



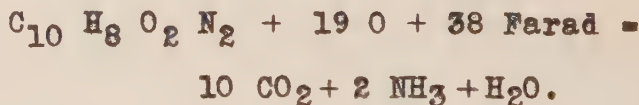
La formation de la phényle-méthyle-pyrazolone exige une oxydation très rapide, l'amine doit être mis en présence d'un grand excès d'oxydant d'une puissance médiocre, pour que la formation d'acide rubazonique soit le plus fai-

ble possible. Ceci ne peut être obtenu avec les moyens électrochimiques qui fournissent au contraire un oxydant des plus énergiques, mais en quantité limitée et localisée à la surface de l'anode. Nous avons finalement eu recours aux moyens purement chimiques.

L'oxydation du chlorhydrate de l'aminophényle-méthyle-pyrazolone fut faite en laissant couler goutte à goutte ce dernier dans une solution de chlorure ferrique en excès.

Il se forma tout de même un peu d'acide rubazenique, qui fut éloigné par filtration. Le filtrat extrait à l'éther, la solution étherée évaporée et la 1 phényle-3 méthyle 4-céto pyrazolone cristallisa. Elle fut ensuite purifiée par sublimation en la chauffant au bain de sable dans le couvercle d'un creuset de porcelaine recouvert d'une plaque de verre. Il sublime ainsi en très belles paillettes rouges fondant à 119° , et correspond exactement à la description donnée par Knorr et Pschorr (1)

Voici les résultats de quelques mesures de dégagement de dioxyde de carbone avec anode en platine. Les quantités théoriques sont calculées au moyen de l'équation ci-dessous supposant la destruction totale.



(1) Knorr et Pschorr B 27 Ref.813 (1894)

Concentration	Temps en minutes	Poids du cuivre.	Ampères minutes	Densité courant Amp. cm ²	CO ₂		
					Cal- culé	dégagé	somme par Amp minute.
0,3% (0,1 g. de phényle-méthyle-pyrazolone ds. 30 cm ³ SO ₄ H ₂ 2N)	100'	1,623 g	82,10	0,20	0,588	0,2147	0,0026
	100'	1,453 g	73,51	0,18	0,529	0,2213	0,0030
	100'	1,413 g	71,50	0,18	0,514	0,1722	0,0024

On voit que pour une densité de 0,2 Amp./cm² on obtient par Amp. minute environ 10 fois plus de dioxyde de carbone que dans les essais analogues avec la phényle-méthyle-pyrazolone.

La destruction est donc très rapide et nous pouvons dire que nos prévisions sur l'oxydation électrochimique de ce corps se sont montrées exactes. On peut en déduire l'hypothèse que la destruction par oxydation des corps de cette famille passe par le stade de la 1 phényle 3-méthyle-4-céto pyrazolone 5, étant donné que le dernier est plus facile à oxyder que la 1 phényle-3 méthyle-pyrazolone 5. On comprend bien qu'il est impossible d'isoler les degrés ultérieurs de l'oxydation.

Il était donc peu probable que nous obtenions des résultats intéressants dans l'oxydation de plus grandes quantités de la phényle-méthyle-céto pyrazolone.

Voici cependant ce que nous donna un essai:

3 gr.de phényle-méthyle-céto-pyrazolone
furent dissous dans 200 cm³ d'acide sulfurique
double normal.Anode platine 10 cm² séparée de
la cathode par un vase poreux.Cathode:serpen-
tin en plomb avec circulation d'eau.Agitateur
en verre.Densité du courant:0,01 Amp./cm².Quan-
tité de courant:6 Amp.heures.

L'électrolyte est coloré en brun, il y flotte quelques particules noires; en extrayant à l'éther on obtient quelques cristaux qui sont de la phényle-méthyle-céto-pyrazolone non transformée. Le résultat est entièrement négatif et nous n'avons pas continué plus loin ces essais.

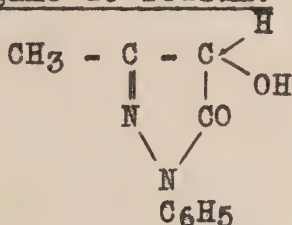
Réduction électrolytique de la 1 phényle-3 méthyle-4 céto-pyrazolone 5.

Nous donnons ici encore à titre accessoire le résultat d'un essai de réduction de la combinaison bisulfite de la phényle-méthyle-céto pyrazolone (obtenue en secouant la solution éthérée de ce dernier avec du bisulfite de sodium). Nous avons pris cette combinaison parce qu'elle est soluble dans l'eau, tandis que la céto pyrazolone ne l'est pas; elle est du reste plus facile à obtenir à l'état pur que cette dernière. Knorr et Pschorr s'en sont servis pour la réduction chimique de la céto pyrazolone (1)

4 gr.de combinaison bisulfite de la phényle-méthyle-céto-pyrazolone furent dissous

(1) Knorr et Pschorr B 27 Ref.813 (1894)

dans 150 cm³ d'eau et acidifiés avec de l'acide acétique. Cathode en plomb formant agitateur séparée de l'anode également en plomb par un vase poreux. L'anode servait au refroidissement par circulation d'eau. Densité du courant: 0,1 Amp./cm²; quantité de courant: 4 Amp.heures. Il se sépare de l'électrolyte environ 1,2 gr. d'un produit brun cristallisant dans l'eau en aiguilles jaunes fondant à 190°. La séparation a lieu pour la plus grande partie dans la première moitié de l'électrolyse. Ce produit fut identifié comme la 1 phényle-3 méthyle 4 oxy-pyrazolone 5 obtenue par Knorr et Pschorr (1) en réduisant la phényle-méthyle-céto pyrazolone ou plus exactement sa combinaison bisulfite par l'amalgame de sodium.

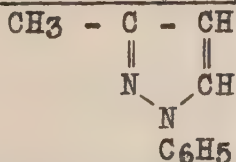


Le rendement est assez bon pour une opération électrochimique, il atteint le 46 % de la théorie. Le rendement électrique d'après l'équation :

C₁₀ H₈ O₂ N₂ 2 H - 2 Farad = C₁₀ H₁₀ O₂ N₂
 atteint 8,8 %.

Ces chiffres pourraient, sans doute, être améliorés en étudiant la réaction de plus près.

1 Phényle-3 méthyle-pyrazol.



(1) B 27 Ref.813 (1894)

Après avoir constaté par nos essais que le groupement de la pyrazolone se prête mal à l'oxydation électrochimique, étant trop facilement détruit, nous nous sommes tournés vers les pyrazols non oxygénés et nous avons d'abord étudié le 1 phényle-3-méthyle-pyrazol.

Le phényle-méthyle-pyrazol peut s'obtenir par réduction de la phényle-méthyle-pyrazolone. Nous avons tout d'abord essayé de faire cette réduction électrochimiquement avec une cathode en mercure, mais les essais furent entièrement négatifs et nous n'obtinmes pas trace de phényle-méthyle-pyrazol.

Nous avons aussi essayé de faire cette réduction par distillation de la phényle-méthyle-pyrazolone avec de la poudre de zinc (1). Cette opération fournit avec de très mauvais rendements des produits difficiles à purifier.

Nous avons en définitive préparé le phényle-méthyle-pyrazol qui nous était nécessaire par la méthode d'Andreocci (2) en chauffant au bain d'huile, à $210-220^{\circ}$, 1 partie de phényle-méthyle-pyrazolone avec 2 parties de pentasulfure de phosphore, pendant 4 heures. Le produit de la réaction, une masse pâteuse, fut alcalinisée avec une solution de carbonate de potassium à 10 % et le tout distillé à la vapeur d'eau. Le phényle-méthyle-pyrazol cristallise dans l'eau de distillation en aiguilles fondant à 37° . Le rendement est de 33 % environ.

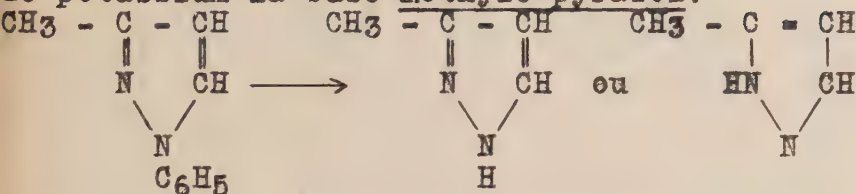
Oxydation chimique.

Le phényle-méthyle-pyrazol se comporte de différentes façons suivant qu'on le traite en solution acide ou en solution alcaline par les oxydants.

En solution acide Knorr et Macdonald (3) obtiennent en employant le permanganate

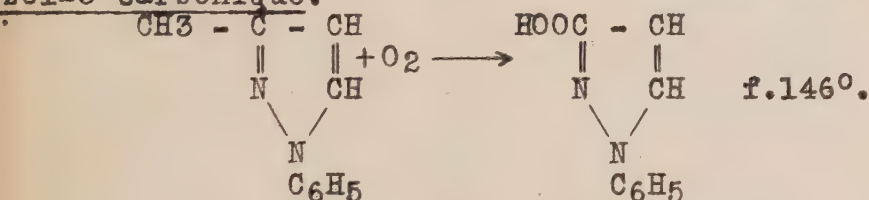
(1) Knorr A 238 198 (1885). - (2) Andreocci. Atti.d.R.Acc.d.Lincei.Rnd.ct.1891.1 sem.p. 269-271. - (3) Knorr & Macdonald B 24 1890(91).

de potassium la base méthyle-pyrazol.



huile mobile et incolore, volatile avec la vapeur d'eau, bout à 204°. Il y a donc élimination totale du groupe phényle.

En solution alcaline, Claisen et Roosen (1) travaillant également avec le permanganate de potassium obtiennent un acide phényle-pyrazol-3 carbonique.

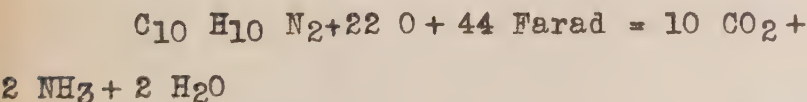


L'oxydation électrochimique nous a donné des résultats différents qui sont exposés plus loin.

Mesures de dégagement du dioxyde de carbone.

Nous avons tenu à faire d'abord quelques mesures, afin de nous renseigner sur la résistance du corps vis-à-vis de l'oxygène anodique.

L'équation de destruction totale employée dans les calculs est la suivante :



(1) Claisen et Roosen B 24 1890 (1891)

Anode platine 4 cm²

Concentration	Temps en minutes	Poids du cuivre.	Ampères minutes.	Densité courant Amp. cm ²	Calculé	dégagé	CO ₂ somme	par Amp. minute.
0,7% (0,32 g. de phényle-méthyle-pyrazol ds. 25 cm ³ SO ₄ H ₂)	100'	0,536 g	27,15	0,05	0,168	0,0015	-	0,00006
	100'	0,511 g	25,35	0,06	0,160	0,0035	0,0050	0,00013
	80'	0,389 g	19,59	0,06	0,121	0,0024	0,0074	0,00012
	100'	1,078 g	53,87	0,12	0,333	0,0060	-	0,00011

Anode peroxyde de plomb 3 cm²

même concentration.	100'	1,028 g	52,14	0,10	0,323	0,0974	-	0,0018
	50'	0,539 g	27,27	0,09	0,169	0,0743	0,1717	0,0027

Les quantités de dioxyde de carbone dégagé à l'anode en platine sont du même ordre de grandeur que celles dégagées dans des conditions identiques par les corps précédemment étudiés. Par contre, une anode en peroxyde de plomb donne des quantités de dioxyde de carbone beaucoup plus grandes (environ 10 fois). Nous avons cependant dans nos essais en solution acide employé une anode en peroxyde de plomb. Le résultat, au point de vue des produits isolés, ne fut pas plus mauvais

que dans des essais comparatifs faits avec une anode en platine, et le fait que ces dernières sont légèrement attaquées nous a encouragé à employer un métal moins noble et plus facile à obtenir dans toutes les formes désirables. Il faut supposer, et l'attaque du platine le prouve, qu'il y a formation d'un peroxyde d'où la quantité faible du dioxyde de carbone dégagé. Mais les peroxydes provoquent un potentiel très élevé qui entraîne à la longue une destruction complète sauf les cas rares d'un peroxyde assez stable pour être isolé.

Essais en solution acide.

1/. - 3,2 g. de phényle-méthyle-pyrazol furent mis en suspension dans 150 cm³ d'acide sulfurique double normal. Une anode en peroxyde de plomb en forme de massue de 25 cm² de surface servait en même temps d'agitateur. La cathode était un vase cylindrique en plomb avec refroidissement extérieur. Densité du courant: 0,04 Amp./cm²; quantité de courant: 4 Amp. heures.

L'électrolyte se colore en brun avec odeur de quinone. L'extraction à l'éther donne 0,2 à 0,3 gr. d'une substance cristalline jaune qui se révèle être de la quinone. Distillée à la vapeur, cette substance se condense dans le réfrigérant en aiguilles jaunes fondant à 116°.

Après alcalinisation avec le carbonate de potassium et distillation à la vapeur d'eau qui ne donne que des traces de phényle-méthyle-pyrazol, le résidu fut acidifié et extrait à l'éther; nous obtînmes ainsi des aiguilles fondant à 169°. Ces aiguilles chauffées avec du chlorure ferrique donnent de la quinone. C'est donc de l'hydroquinone.

Un essai ultérieur nous montra que la plus grande partie du phényle-méthyle-pyrazol passe avec la quinone dans le premier extrait à l'éther. Dans les essais suivants, effectués avec la même quantité de courant, nous avons

donc réduit la quinone en hydroquinone par un courant de dioxyde de soufre. Ensuite en distillant à la vapeur nous avons obtenu le produit de départ pur. On en récupère environ 1,5 gr. par opération.

2/.- 3,2 gr. de phényle-méthyle-pyrazol furent mis en suspension dans 150 cm³ d'acide sulfurique double normal. Anode en peroxyde de plomb de 25 cm² formant agitateur. Cathode en plomb avec refroidissement. Densité du courant: 0,1 Amp./cm²; quantité de courant: 16 Amp.heures, quantité assez grande pour oxyder tout le produit de départ et ne laisser que des produits d'électrolyse.

L'électrolyte fut ensuite traité comme l'indiquent Knorr et Macdonald (1) pour obtenir le méthyle-pyrazol. L'acide sulfurique fut éloigné par précipitation avec du chlorure de barium et le filtrat, additionné d'acide chlorhydrique fumant, fut évaporé à sec; puis le résidu repris par de l'alcool et cet alcool de nouveau évaporé avec addition d'acide chlorhydrique. Il resta un résidu noir soluble dans les alcalis. Une extraction à l'éther en solution alcaline ne donna aucun résultat. Il n'y a donc plus trace de méthyle-pyrazol. En acidifiant de nouveau avec de l'acide chlorhydrique et en extrayant encore à l'éther, nous avons obtenu une substance résineuse noire, acide au tournesol, soluble dans l'eau chaude, se sépare sous forme amorphe et floconneuse par refroidissement. Le méthyle-pyrazol attendu ne s'est pas formé. Nous avons recherché quel pouvait être l'acide obtenu, de la façon suivante :

3/.- 3,2 gr. de phényle-méthyle-pyrazol furent mis en suspension dans 150 cm³ d'acide sulfurique double normal. Anode: pot en plomb recouvert de peroxyde, d'une surface intérieure

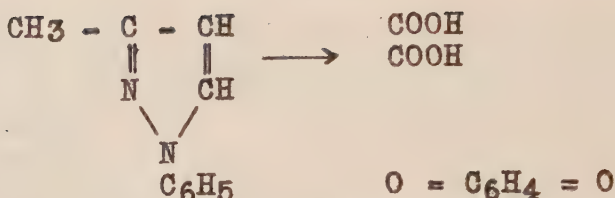
(1) Knorr & Macdonald A 279 220 (1894)

re de 220 cm² avec circulation d'eau à l'extérieur. Cathode: en plomb formant agitateur. Densité à l'anode: 0,01 Amp./cm²; quantité de courant: 12 Amp.heures.

L'électrolyte fut extrait à l'éther; cet extrait contenait donc de la quinone, de l'hydroquinone, du phényle-méthyle-pyrazol non transformé et l'acide cherché. Pour transformer l'hydroquinone en quinone le produit de l'extraction fut distillé à la vapeur d'eau en présence d'un excès de sulfate ferrique. Il passa environ 0,1 gr. de quinone et ensuite 0,1 gr. de phényle-méthyle-pyrazol non transformé. Le résidu de distillation, extrait de nouveau à l'éther, nous donna quelques cristaux bruns acides. Une dizaine d'électrolyses nous en fournirent environ 0,2 gr. encore, fortement coloré en brun, mêlé à de l'acide acétique. Comme il était impossible de recristalliser directement ce corps, nous l'avons purifié par chauffage en solution aqueuse avec du charbon animal. La solution filtrée, évaporée à sec et reprise à l'éther nous donna des cristaux moins colorés fondant vers 100°.

Un essai qualitatif nous ayant montré que cet acide ne contenait pas d'azote, il perdait beaucoup de son intérêt pour nous.

Nous l'avons identifié enfin comme étant de l'acide oxalique; il donne avec le chlorure de calcium un précipité soluble dans l'acide azotique et reprécipité par l'ammoniaque, et avec l'azotate d'argent un précipité caséux soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique. Chauffé au tube de verre, il sublime en aiguilles et se décompose avec odeur d'acide formique. Nous avons donc obtenu dans l'oxydation en solution acide du phényle-méthyle-pyrazol : de la quinone formée à partir du groupe phénylique et un peu d'acide oxalique produit de destruction du noyau benzénique ou du noyau pyrazolique.



L'oxygène anodique s'est montré trop puissant en solution acide pour le noyau pyrazolique.

Essais en solution alcaline.

1/.- 3,2 gr. de phényle-méthyle-pyrazol furent mis en suspension dans 300 cm³ de carbonate de potassium demi normal. L'anode était un disque de platine de 50 cm² de surface et la cathode une masse cylindrique de plomb formant agitateur. Densité du courant: 0,02 Amp./cm²; quantité de courant: 6 Amp.heures. L'anode se recouvre d'une couche très mince de peroxyde de plomb qui lui donne une légère teinte brune; quand on interrompt le courant cette coloration disparaît, le peroxyde présent étant de suite dissous sous forme d'un plombate.

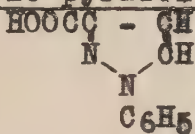
Avec ce dispositif, emploi d'une cathode en plomb en solution alcaline avec une anode en platine; on réalise une oxydation à une anode transformée superficiellement en peroxyde de plomb. Une anode en plomb serait rapidement attaquée et recouverte d'une couche de céruse qui arrêterait le courant.

Par distillation à la vapeur on récupère environ 2 gr. de produit de départ; en acidifiant à l'acide chlorhydrique on obtient ensuite 0,1 gr. d'un produit brun visqueux qui cristallise en partie; ces cristaux sont acides au tournesol.

En réunissant les produits d'une dizaine d'électrolyses, nous avons obtenu environ 0,5 gr. du produit en question. Après de nombreux essais de purification (cristallisation dans l'eau, le benzène, etc., formation d'un sel

de barium ou d'un sel de cuivre) nous avons réussi à le purifier par sublimation dans le vide, opération effectuée dans une large éprouvette tubulée, fermée par un bouchon de caoutchouc portant une éprouvette plus petite; cette dernière était munie d'une circulation d'eau.- La substance fut chauffée dans cet appareil au bain d'huile à 160-170°. La substance purifiée se déposa sur la petite éprouvette sous forme d'une croûte cristalline blanche, fondant avec destruction entre 210-215°. (1)

Par oxydation du 1 phényle-3 méthyle-pyrazol nous avons la possibilité de la formation de deux acides carboniques; l'acide 1 phényle-pyrazol-3-carbonique



qui, fondant à 146°, est exclu ici,

ou bien l'acide 3-pyrazol-carbonique (2) qui, comme le corps obtenu, fond et se détruit entre 210 et 215° en dioxyde de carbone et pyrazol.

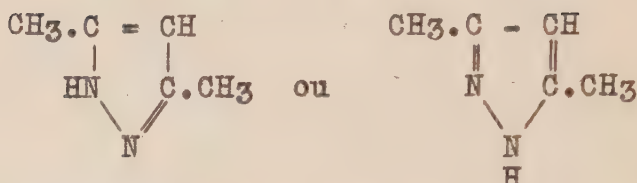
Nous avons donc obtenu par électrolyse du phényle-méthyle-pyrazol en solution alcaline l'acide 3-pyrazol-carbonique. Dans ce cas le noyau pyrazolique s'est montré plus stable que le noyau phénylique et son oxydation s'est produite au groupe méthyle. Ce résultat concorde avec le fait que l'oxydation électrochimique du benzène en solution alcaline ne donne que des produits de destruction (3) tandis que le dérivé pyrazolique que nous avons isolé est protégé contre les alcalis par sa fonction acide.

(1) La quantité du produit purifié fut très petite et nous ne pouvions pas songer à en faire une analyse élément.; par contre, il a été facile de constater la présence de l'azote par toutes les réactions qualitatives courantes.

(2) Knorr & Macdonald A 279 232 (1894).

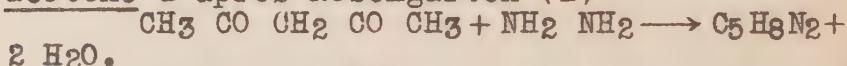
(3) Fichter & Stocker B 47 2014 (1914)

3-5 Diméthyle-pyrazol.



Après avoir constaté la résistance du noyau pyrazolique vis-à-vis de l'oxygène anodique en comparaison avec le noyau phénolique, nous avons porté nos recherches sur un dérivé pyrazolique sans groupe phényle et nous avons entrepris l'étude de l'oxydation électrochimique du 3-5 diméthyle-pyrazol.

Le diméthyle-pyrazol fut obtenu par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'acétyl-acétone d'après Rosengarten (1)



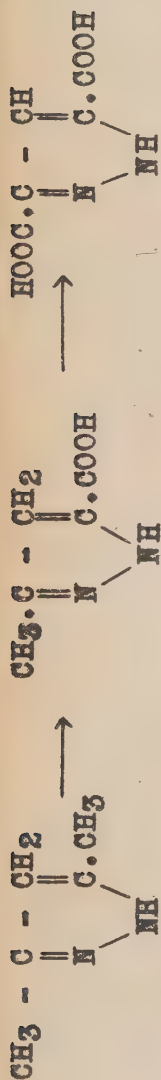
10 parties d'acétyl-acétone furent introduites en refroidissant dans 13 parties de sulfate d'hydrazine en solution dans 80 parties de soude caustique à 10 %.- Le diméthyle-pyrazol se sépare en paillettes blanches fondant à 107°.

Oxydation chimique.

D'après Marchetti (2) le diméthyle-pyrazol chauffé avec la quantité de permanganate de potassium nécessaire à l'oxydation des deux groupes méthyles donne l'acide 3-5 pyrazol-dicarbonique qui se sépare par l'acidification de la solution; du filtrat on peut extraire à l'éther un acide 3 méthyle-pyrazol-carbonique. La réaction s'effectue donc en deux étapes suivant le schéma :

(1) Rosengarten A 279 237 (1894)

(2) Marchetti Atti.d.R.Acc.d.Lincei.Rendi
conti 1892 I.sem.356.



Oxydation électrochimique.

Mesures du dégagement du dioxyde de carbone.

Comme dans les cas précédents, nous avons commencé l'étude du diméthyle-pyrazol par des mesures de dégagement de dioxyde de carbone pour nous renseigner sur sa résistance à l'oxygène anodique.

Anode platine 4 cm²

Concentration	Temps en minutes	Poids du cuivre.	Ampères minutes.	Densité courant Amp. cm ² .	CO ₂		
					Calculé	dégagé	par Amp. minute.
1,6% (0,48 g. diméthyle-pyrazol ds. 30 cm ³ SO ₄ H ₂ 2N)	100'	0,845 g	41,90	0,10	0,259	0,0542	0,0013
	100'	0,811 g	41,03	0,10	0,254	0,0494	0,0012

Le dégagement du dioxyde de carbone à une anode en platine est considérablement plus grand que pour le phényle-méthyle-pyrazol mais moins fort que pour ce dernier avec une anode en peroxyde de plomb. Ces essais en solution acide ne donnèrent aucun nouveau corps, par contre les essais en solution alcaline et surtout neutre fournirent des résultats intéressants.

Essai en solution alcaline.

1,9 gr. de diméthyle-pyrazol furent dissous dans 200 cm³ de carbonate de potassium demi normal. Anode en platine de 10 cm². Cathode en plomb. Agitateur en verre et refroidissement. Densité du courant à l'anode: 0,1 Amp./cm²; quantité de courant: 3 Amp.heures. - En extrayant à l'éther on récupère 0,2 gr. du produit primitif. Nous avons ensuite acidifié avec de l'acide chlorhydrique, extrait de nouveau à l'éther et obtenu ainsi un produit visqueux à odeur de pyridine et d'acide acétique, acide, soluble dans les alcalis et reprécipité par les acides. Quantité trop faible pour purification et identification.

Essai en solution neutre.

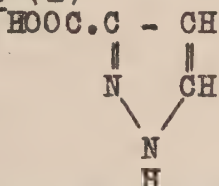
1,9 gr. de diméthyle-pyrazol furent dissous dans 200 cm³ de sulfate de sodium à 10%. Anode: pot en plomb de 220 cm² de surface intérieure. Cathode: massue en plomb formant agitateur. Densité du courant à l'anode: 0,05 Amp. cm²; quantité de courant: 2 Amp.heures.

L'électrolyte fut évaporé sous pression réduite afin de diminuer les pertes et de faciliter l'extraction. Il est devenu légèrement acide par l'électrolyse. Alcalinisé avec de la soude caustique et extrait à l'éther, récupéré 0,07 gr. de diméthyle-pyrazol. En acidifiant et en extrayant de nouveau à l'éther, nous avons obtenu 0,05 gr. d'un produit visqueux brun qui cristallise en partie, à odeur d'acide acétique.

Les produits de 10 électrolyses furent

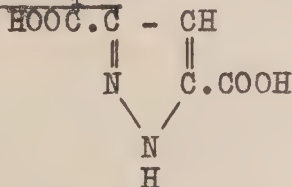
dissous dans l'alcool; ils atteignaient à peu près 0,5 gr. De la solution alcoolique il se sépara tout d'abord quelques cristaux blancs jaunâtres dont le point de fusion ne peut être mesuré; ces cristaux sont acides, ils brunissent et paraissent se détruire vers 290°.

Le résidu de cristallisation soumis à une sublimation dans le vide, dans le même appareil que le produit d'oxydation du phényle-méthyle-pyrazol, nous avons ainsi obtenu une croûte cristalline blanche se décomposant vers 210-215°.- Si nous examinons les possibilités, nous voyons qu'en peut obtenir l'acide 3 (5) pyrazol-carbonique (1)



qui se détruit à 214°, et qui correspond bien à l'acide obtenu. Ce dernier s'est montré entièrement identique à l'acide 3-pyrazol-carbonique obtenu par l'oxydation du phényle-méthyle-pyrazol. Il ne peut s'agir de l'acide méthyle-pyrazol-carbonique qui, lui, fond à 236° sans décomposition.

L'acide obtenu se forme probablement à partir de l'acide pyrazol-dicarbonique par destruction d'un des groupes COOH. L'autre possibilité réalisée est la formation de l'acide 3-5 pyrazol-dicarbonique



qui fond à 289°.

(1) Knorr et Macdonald A 279 232 (1894)

Les points de fusion que nous avons observés, montrent que nous avons obtenu les deux acides; mais la quantité formée est extrêmement faible, de sorte que nous n'avons pu confirmer nos résultats par des analyses élémentaires.

=====

RESUME.

1/.- La 1 phényle-3 méthyle-pyrazolone 5 subit, par oxydation électrochimique, une destruction totale; il se forme de la formaldéhyde qui se condense ensuite avec de la pyrazolone non transformée en formant la méthyle-bis-1 phényle-3-méthyle-pyrazolone 5.

2/.- La 1 phényle-2-3 diméthyle-pyrazolone 5 (antipyrine) est attaquée encore plus vivement et ne donne aucun produit cristallisable.

3/.- La 1 phényle-3-méthyle-4 céto-pyrazolone 5 se détruit environ 10 fois plus vite que la 1 phényle-3 méthyle-pyrazolone 5. On peut en déduire que la réaction passe, avec les autres représentants de cette famille, par le stade du dérivé cétonique et que le groupe en -4- est attaqué le premier.

4/.- La résistance de ces corps vis-à-vis de l'oxygène anodique fut mesurée par le dégagement du dioxyde de carbone.

5/.- La puissance oxydante de l'oxygène dégagé à une anode en platine est beaucoup trop forte pour les pyrazolones; même avec des anodes en peroxyde de plomb, il y a forte destruction.

6/.- Par contre la localisation de l'oxygène à l'anode l'empêche de réagir promptement et généralement dans la totalité d'un liquide donné. L'oxydation du 1 phényle-3-méthyle-4-amino-pyrazolone 5, qui s'effectue d'une manière prompte par un excès de chlorure ferrique,

un oxydant relativement faible, ne peut pas être réalisée à l'anode qui ne donne que de l'acide rubazonique.

7/.- La réduction de la 4-nitroso-1-phényle-3-méthyle-pyrazolone 5 en amino correspondant se fait à une cathode de plomb.

8/.- La réduction de la combinaison bisulfite de la 1 phényle-3-méthyle-4 céto-pyrazolone 5 en solution acidifiée avec de l'acide acétique en 1 phényle-3-méthyle-4-oxypyrazolone à une cathode en plomb marche bien avec un rendement d'environ 50 %.

9/.- Si le groupe 4 de la 1 phényle-3-méthyle-pyrazolone 5 (comp. No. 3) est occupé par un groupe méthyle, il y a formation de la bis-1-phényle-3.4 diméthyle-pyrazolone préparée chimiquement par l'acide nitreux ou l'acide chromique.

10/.- A côté du dérivé ci-dessus, il se forme dans cette condensation un produit de substitution moins riche en azote, l'acide 1-phényle-3-4 diméthyle-pyrazolone 5-2 fumarique; l'acide fumarique provenant de la destruction de la substance.

11/.- Le 1 phényle-3 méthyle-pyrazol donne par oxydation électrochimique en solution acide de la quinone et de l'acide oxalique; les oxydants chimiques fournissent dans les mêmes conditions, le méthyle-pyrazol.

12/.- Le 1 phényle-3-méthyle-pyrazol donne en solution alcaline l'acide 3-pyrazol-carbonique tandis que les oxydants chimiques donnent dans les mêmes conditions l'acide 1-phényle-3-pyrazol carbonique.

13/.- Le 3.5 diméthyle-pyrazol est complètement détruit par l'oxydation électrochimique en solution acide.

14/.- Par contre, en solution neutre, il fournit l'acide 3 pyrazol-carbonique et l'acide 3-5-pyrazol-dicarbonique.

15/.. On peut conclure que l'oxygène anodique est trop puissant pour le noyau pyrazolique; il le détruit trop vite et par conséquent ne forme qu'exceptionnellement des produits cristallisables. Ces essais montrent donc de nouveau que l'oxygène anodique est le plus puissant de tous les oxydants, étant donné que le noyau pyrazolique résiste à tous les oxydants chimiques.



